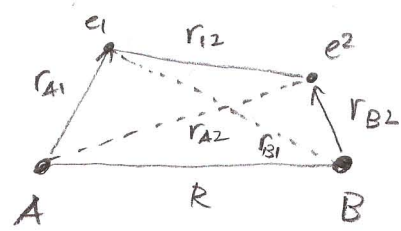


Das Wasserstoff Molekül H_2

... das nächst kompliziertere Molekül



Hund-Mulliken Näherung (Molekülorbitalnäherung) (MO-LCAO)

Baue H_2 aus Orbitalen des H_2^+ Molekülions.

$$\psi_{\pm} = c_{\pm} (\psi_A \pm \psi_B)$$

$$\hat{H}_2^+ \psi_{\pm} = \epsilon_{\pm} \psi_{\pm} \quad \psi_{\pm} \neq 0$$

Beide Elektronen im bonding Orbital ψ_+ :

$$(32) \quad \Psi \sim \underbrace{\psi_+(r_1) \psi_+(r_2)}_{\substack{\text{symmetrisch} \\ \text{Vertauschung } r_1 \leftrightarrow r_2}} \cdot \underbrace{\left\{ |\uparrow_1 \downarrow_2\rangle - |\downarrow_1 \uparrow_2\rangle \right\}}_{\substack{\text{antisymmetrisch} \\ \text{Vertauschung } r_1 \leftrightarrow r_2}} \sim \text{symm} \cdot \text{antisymm} = \text{antisymm} \checkmark$$

Pauli Prinzip Fermionen

d.h. Spin Singulett. Um ein Spin Triplett zu bilden, muss die Ortswellenfunktion antisymmetrisch sein \rightarrow Elektronen müssen in verschiedenen Ortszuständen sein $\rightarrow \psi_+$ und ψ_- je einfach besetzt. Aber ψ_- hat höhere Energie \rightarrow Singulett ist GG

Der Hamiltonsche Operator ist:

$$\hat{H}_{H_2} = -\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m} - \frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{A1}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B2}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R} \right) \quad (33)$$

Dies lässt sich mit $\hat{H}_{H_2^+}$ ausdrücken: $\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{1}{r_{Ai}} - \frac{1}{r_{Bi}} + \frac{1}{R} \right)$ als (34)

$$\hat{H}_{H_2} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r_{12}} - \frac{1}{R} \right) \quad (35)$$

\uparrow doppelt in H_1, H_2

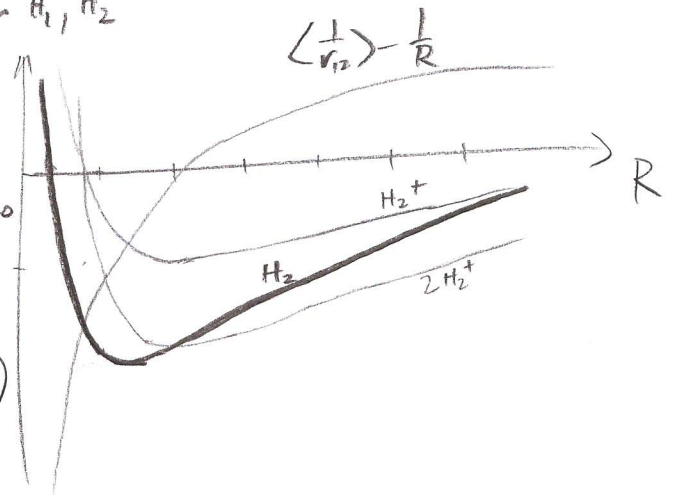
$$\langle \hat{H}_{H_2} \rangle = 2\epsilon_+(R) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left\{ \langle \frac{1}{r_{12}} \rangle - \frac{1}{R} \right\} \quad (36)$$

~ 0

\rightarrow Bindung $H_2 \sim 2 \times$ Bind H_2^+
 $E(R)$ Minimum $\Delta E \sim 2.3 \text{ eV}$

(e^- -Absorption in \hat{H} , aber nicht im Ansatz (32))

(experimentelle Bindung: $\sim 4.7 \text{ eV}$)



Probleme des MO-LCAO Ansatz:

- für $R \rightarrow 0$: System ist identisch He Atom ($= 2p + 2e^-$), aber (32) hat beide e^- in s-Zuständen mit $z=1$ (und nicht $z=2$ wie He)

- für $R \rightarrow \infty$: multipliziere (32) aus:

$$\Psi \sim \Psi_+(r_1) \Psi_-(r_2) = \underbrace{\Psi_A(r_1) \Psi_A(r_2) + \Psi_B(r_1) \Psi_B(r_2)}_{\text{Ionische Terme: } H^- + H^+} \quad (37)$$

$$+ \underbrace{\Psi_A(r_1) \Psi_B(r_2) + \Psi_A(r_2) \Psi_B(r_1)}_{\text{kovalente Terme}}$$

= Beide e^- am selben Proton + eine e^- um jedes proton

für $R \rightarrow \infty$: energetisch besser 2x H-Atome (eine e^- um jedes p), d.h. die exakte Wellenfunktion für $R \rightarrow \infty$

$$\Psi \sim \Psi_A(r_1) \Psi_B(r_2) + \Psi_B(r_1) \Psi_A(r_2) \quad (38)$$

d.h. der Ansatz (32) hat zu große Amplitude bei den $\Psi_A(r_1) \Psi_A(r_2)$ Termen.

Heitler-London Näherung (Valenzbindungs-methode)

man lässt Doppelbesetzungsterme in (37) weg. Alternativ baut man aus H-Atom Orbitalen mit je einem Elektron pro proton und symmetrisiert:

$$\Psi = C \left\{ \Psi_A(r_1) \Psi_B(r_2) \pm \Psi_B(r_1) \Psi_A(r_2) \right\} \chi_{\text{spin}} \quad (39)$$

wobei $\chi_{\text{spin}} = \text{Singlet}$ für + und $\chi_{\text{spin}} = \text{Triplet}$ für -

Dieser Ansatz liefert immer noch unter demselben $R \rightarrow 0$ Problem ($2z=1$ statt $z=2$)

Normierung: $\langle \Psi | \Psi \rangle = \langle A1 B2 \pm B1 A2 | A1 B2 \pm B1 A2 \rangle$

$$= \underbrace{\langle A1 B2 | A1 B2 \rangle}_{=1} \pm \underbrace{\langle A1 B2 | B1 A2 \rangle}_{=S} \pm \underbrace{\langle B1 A2 | A1 B2 \rangle}_{=S} + \underbrace{\langle B1 A2 | B1 A2 \rangle}_{=1} \quad (40)$$

$$= 2 \int d^3 r_1 d^3 r_2 |\Psi_A(r_1)|^2 |\Psi_B(r_2)|^2 \pm 2 \int d^3 r_1 d^3 r_2 \Psi_A(r_1) \Psi_B(r_2) \Psi_A(r_2) \Psi_B(r_1)$$

$$= 2 \underbrace{\left(\int d^3 r_1 |\Psi_A(r_1)|^2 \right)}_{=1} \cdot \underbrace{\left(\int d^3 r_2 |\Psi_B(r_2)|^2 \right)}_{=1} \pm 2 \underbrace{\left(\int d^3 r_1 \Psi_A(r_1) \Psi_B(r_1) \right)}_{=S} \cdot \underbrace{\left(\int d^3 r_2 \Psi_A(r_2) \Psi_B(r_2) \right)}_{=S}$$

$$(41) \quad = 2(1 \pm S^2) \rightarrow C_{\pm} = \sqrt{2(1 \pm S^2)} \quad \uparrow \text{Überlapp}$$

hier ein kurzer Überblick über die Heitler-London Rechnung

+ : Singlet
- : Triplet

$$\begin{aligned} \epsilon_{\pm}(R) &= \langle H \rangle_{\pm} \\ &= \frac{\langle AB|H|AB\rangle + \langle BA|H|BA\rangle \pm \langle AB|H|BA\rangle \pm \langle BA|H|AB\rangle}{2 \pm 2S^2} \end{aligned} \quad (42)$$

mit $\langle AB|H|AB\rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_A(r_1) \psi_B(r_2) H \psi_A(r_1) \psi_B(r_2)$ (43)

$$\langle BA|H|AB\rangle = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_B(r_1) \psi_A(r_2) H \psi_A(r_1) \psi_B(r_2) \quad (44)$$

$$\begin{aligned} &= \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_A(r_1) \psi_B(r_2) H \psi_B(r_1) \psi_A(r_2) \quad \begin{matrix} \text{vertausche } r_1 \leftrightarrow r_2 \\ \psi_A \psi_B = \psi_B \psi_A \end{matrix} \\ &= \langle AB|H|BA\rangle \end{aligned} \quad (45)$$

$$\Rightarrow \epsilon_{\pm}(R) = \frac{\langle AB|H|AB\rangle \pm \langle BA|H|AB\rangle}{1 \pm S^2} \quad (46)$$

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{\hbar^2 \nabla_1^2}{2m} - \frac{1}{r_{A1}}}_{\text{H-Atom } \hat{H}_A} + \underbrace{-\frac{\hbar^2 \nabla_2^2}{2m} - \frac{1}{r_{B2}}}_{\text{H-Atom } \hat{H}_B} + \underbrace{-\frac{1}{r_{A2}} - \frac{1}{r_{B1}} - \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}}_{\text{Mischterme}} \quad (47)$$

$$\begin{aligned} H_A \psi_A &= -R_y \psi_A \\ H_B \psi_B &= -R_y \psi_B \end{aligned}$$

$$\langle AB|H|AB\rangle = -2R_y + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{R} + V_c(R) \quad (48)$$

$$V_c(R) = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_A^2(r_1) \psi_B^2(r_2) \left\{ \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} - \frac{e^2}{|r_2 - R_A|} - \frac{e^2}{|r_1 - R_B|} \right\} \quad (49)$$

"Coulomb Integral"

$$\begin{aligned} \langle BA|H|AB\rangle &= \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_B(r_1) \psi_A(r_2) \left\{ \hat{H}_A + \hat{H}_B + H_{\text{Misch}} \right\} \psi_A(r_1) \psi_B(r_2) \\ &= -2R_y \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_B(r_1) \psi_A(r_1) \psi_A(r_2) \psi_B(r_2) + \langle BA|H_M|AB\rangle \\ &= -2R_y \left(\underbrace{\int d^3r_1 \psi_A(r_1) \psi_B(r_1)}_S \right) \left(\underbrace{\int d^3r_2 \psi_A(r_2) \psi_B(r_2)}_S \right) + \dots \\ &= S^2 \left(-2R_y + \frac{e^2}{R} \right) + V_{\text{ex}}(R) \end{aligned} \quad (50)$$

$$V_{\text{ex}}(R) = \int d^3r_1 d^3r_2 \psi_A(r_1) \psi_B(r_2) \psi_A(r_2) \psi_B(r_1) \left\{ \frac{e^2}{|r_1 - r_2|} - \frac{e^2}{|r_2 - R_A|} - \frac{e^2}{|r_1 - R_B|} \right\} \quad (51)$$

"Austausch" Integral

Berechnung aufwendig, aber ca. $\propto S^2$, d.h. Überlapp².

$$\varepsilon_{\pm}(R) = 2\varepsilon_1 + \frac{e^2}{R} + \frac{V_c(R) \pm V_{ex}(R)}{1 \pm S^2} \quad (52)$$

$$= -2Ry + \frac{(V_c(R) + e^2/R) \pm (V_{ex}(R) + S^2(e^2/R))}{1 \pm S^2} \quad (53)$$

Man kann zeigen: $V_c(R) + e^2/R > 0$
 $V_{ex}(R) + S^2(e^2/R)$ ist i.A. negativ. $\propto S^2$

$\rightarrow \varepsilon_+(R) < \varepsilon_-(R)$, und man findet, dass ε_+ ein Min. Wert, ε_- nicht.

Bindungsenergie etwas stärker als MO-LCAO, d.h. etwas näher bei experimentellem Wert, aber nicht viel. Wellenfunktion genau für $R \rightarrow \infty$.

Bindungsstärke $\propto S^2$ (Überlapp) (HL: $\Delta E \sim 3,14 \text{ eV}$)

(ähnlich wie H_2^+ : Triplet: $\psi = 0$ auf Mittelchene, Kernanziehung stark)

Singlet: $\psi \neq 0$ " "

Triplet: e^- weiter voneinander entfernt, (da e^- in verschiedenen Wellenfunktionen)

\rightarrow tiefere WW Energie. Doch: dieser Effekt wird mehr als kompensiert durch die Kernanziehung, die im Singlet viel stärker ist.

Verbesserte Näherung (Kovalent-Ionische Näherung)

$$\Psi \sim \left[\psi_A(r_1) \psi_B(r_2) + \psi_A(r_2) \psi_B(r_1) \right] + \lambda \left[\psi_A(r_1) \psi_A(r_2) + \psi_B(r_1) \psi_B(r_2) \right]$$

Kovalenter Term

↑ Ionischer Term

Variations Parameter

$$\Delta E(R_e) \approx -4 \text{ eV}$$

oder noch breiterer Ansatz: $\psi = \sum_n c_n \phi_n$

anstelle nur H-Atom 1s Orbitale.

z.B. 13 Terme $\phi_i \rightarrow \Delta E \sim -4,7 \text{ eV}$ sehr nahe beim wirklichen Wert.